

УДК 541.138.3: 547.1'3: 546.711: 546.56: 546.131

## Electrochemical Study of Phenylvinylidene Clusters Containing ReFePt Metal Cores and Chelate Diphosphine Ligands

**Galina V. Burmakina<sup>\*a,b</sup>, Victor V. Verpekin<sup>a</sup>,  
Dmitry V. Zimonin<sup>a</sup>, Oleg S. Chudin<sup>a</sup>,  
Ruslan O. Ergaev<sup>b</sup> and Anatoly I. Rubaylo<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"  
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

<sup>b</sup>*Siberian Federal University  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 21.03.2017, received in revised form 14.07.2017, accepted 09.08.2017

*The redox transformations of trinuclear phenylvinylidene  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_3(\text{P-P})$  [Cp- cyclopentadienyl; P-P – 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, 1,3-bis(diphenylphosphino) propane] clusters were studied by electrochemical methods at platinum, glassed carbon, and dropping mercury electrodes in acetonitrile solutions. It was established that one-electron oxidation of the clusters results in formation of the binuclear  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$  [P-P = dppe, dppp] complexes and Fe-containing fragments.*

*Keywords: electrochemistry, redox properties, trinuclear clusters, phenylvinylidene, rhenium, iron, platinum, diphosphine ligands.*

DOI: 10.17516/1998-2836-0032.

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: bgvicct@gmail.com, bgv@akadem.ru

## Электрохимическое изучение фенилвинилиденовых кластеров с остовом ReFePt, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды

Г.В. Бурмакина<sup>а,б</sup>, В.В. Верпекин<sup>а</sup>, Д.В. Зимонин<sup>а</sup>,  
О.С. Чудин<sup>а</sup>, Р.О. Ергаев<sup>б</sup>, А.И. Рубайло<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет  
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Электрохимическими методами на платиновом, стеклоуглеродном и ртутном капельном электродах в ацетонитриле изучены редокс-превращения трехъядерных фенилвинилиденовых кластеров  $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$ , где Cr – циклопентадиенил; P-P – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан [dppe] или 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан [dppp]. Установлено, что одноэлектронное окисление этих кластеров приводит к образованию биядерных комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$  [P-P = dppe, dppp] и Fe-содержащих фрагментов.

Ключевые слова: электрохимия, редокс-свойства, трехъядерные кластеры, фенилвинилиден, рений, железо, платина, дифосфиновые лиганды.

### Введение

Электрохимические методы исследования позволяют изучать природу короткоживущих промежуточных комплексных и кластерных соединений переходных металлов в редокс-реакциях и с успехом используются для установления механизмов каталитических превращений органических молекул на металлических центрах [1-9]. Известно, что гетерометаллические катализаторы во многих каталитических процессах более эффективны, чем катализаторы на основе одного металла [10-21]. Например, биметаллические рений-платиновые катализаторы, обладающие повышенной механической стойкостью и высокой селективностью, используются в промышленных процессах риформинга нефти для получения высокооктанового бензина [14]. Поэтому особый интерес представляет изучение редокс-превращений гетерометаллических кластерных соединений переходных металлов, являющихся перспективными прекурсорами и модельными системами в катализе [22-24].

Ранее нами изучены редокс-свойства фенилвинилиденовых Pd-содержащих трехъядерных кластеров  $\text{CrReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$  [P-P =  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ , n = 2 (dppe), 3 (dppp)] и их биядерных предшественников  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePd}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$ , а также биядерных Pt-содержащих комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$  с хелатными дифосфиновыми лигандами P-P = dppe, dppp [25-27].

Настоящая работа посвящена электрохимическому исследованию редокс-превращений новых трехъядерных фенилвинилиденовых Pt-содержащих кластеров  $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})$

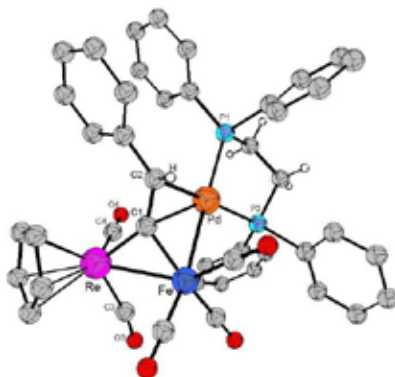


Рис. 1. Молекулярная структура кластера  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$

Fig. 1. Molecular structure of  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$

$(\text{CO})_5(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**1**),  $\text{dppp}$  (**2**)] методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) на Pt- и стеклоглеродном (СУ) электродах, полярографии на ртутном капальном электроде (р.к.э.) и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) в ацетонитриле.

Кластеры **1** и **2** были синтезированы ранее двумя разными способами: металлизированием исходных биядерных винилиденовых комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**3**),  $\text{dppp}$  (**4**)] с использованием нонакарбонила дижелеза или модификацией лигандного окружения известного кластера  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$  [28]. Строение трехъядерных кластеров **1** и **2** предложено на основании ИК- и ЯМР-спектроскопических данных, согласно которым винилиденовый лиганд связан с остовом  $[\text{ReFePt}]$  посредством двух  $\sigma$ -связей с атомами Re и Fe и  $\pi$ -координации с центральным атомом платины [28]. Подобная координация фенилвинилиденового лиганда с триметаллическим остовом была обнаружена ранее для кластера  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$ , структура которого установлена методом РСА (рис. 1) [25].

### Экспериментальная часть

Кластеры **1** и **2** синтезированы по методикам [28]. Электрохимические измерения проводили с применением свежеприготовленных растворов соединений в ацетонитриле, очищенном по методике [29], в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ . Полярограммы и циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro М (Вольта, Санкт-Петербург, Россия) с компьютерным и программным обеспечением по трехэлектродной схеме. В качестве рабочих электродов применяли ртутный капальный электрод с принудительным отрывом капель ( $m = 3.6 \text{ мг/с}$ ,  $\tau = 0.23 \text{ с}$ ) и стационарные: платиновый электрод диаметром 1 мм или стеклоглеродный диаметром 4 мм, в тефлоновых корпусах диаметром 10 мм.<sup>1</sup> Электродом сравнения служил полуэлемент  $\text{Ag}/0.1 \text{ М AgNO}_3$  в MeCN, соединенный с ячейкой электролитическим

<sup>1</sup> Использование различных рабочих электродов позволяет исследовать процессы окисления и восстановления соединений в более широкой области потенциалов. Так, рабочая область измерения потенциалов в ацетонитриле (относительно  $\text{Ag}/0.1 \text{ М AgNO}_3$  в MeCN) на р.к.э. находится в пределах от 0.30 до -3.20 В, на Pt- и СУ-электродах от 2.0 до -2.2 В и от 2.0 до -2.6 В соответственно.

мостом, заполненным фоновым электролитом, через капилляр Лунгина. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую спираль, помещенную в стеклянную трубку с пористым фильтром. Число электронов, участвующих в каждой стадии восстановления, определяли сравнением высот волн исследуемых соединений с высотой одноэлектронной волны хорошо изученных кластеров  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  [30] и  $(\text{CO})_8\text{Fe}_2\text{Pd}(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}, \text{dppp}$ ] [31]. Электролиз при контролируемом потенциале (ЭКП) проводили на потенциостате IPC-Pro М по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом служила платиновая пластина, площадью 4 см<sup>2</sup>. Электрод сравнения – Ag/0.1 М AgNO<sub>3</sub> в MeCN, вспомогательный – Pt. Электролиз проводили при интенсивном барботировании аргоном.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в области валентных колебаний CO-групп (1600 – 2200 см<sup>-1</sup>) в кюветах KBr с толщиной слоя 0.646 мм. Кюветы предварительно продували аргоном.

### Результаты и обсуждение

Электрохимические характеристики кластеров  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**1**),  $\text{dppp}$  (**2**)] в ацетонитриле на Pt-, СУ-электродах и р.к.э. приведены в таблице. Для сравнения в таблице представлены электрохимические данные их биядерных предшественников  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**3**),  $\text{dppp}$  (**4**)] и трехъядерных кластеров  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**5**),  $\text{dppp}$  (**6**)], полученные в таких же экспериментальных условиях.

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы кластеров **1** и **2** на СУ-электроде. Как видно из рис. 2, эти кластеры восстанавливаются на СУ-электроде в одну, а окисляются в несколько стадий. На ЦВА, зарегистрированных на Pt-электроде, в отличие от СУ-электрода наблюдаются только волны окисления кластеров **1** и **2** (табл.).

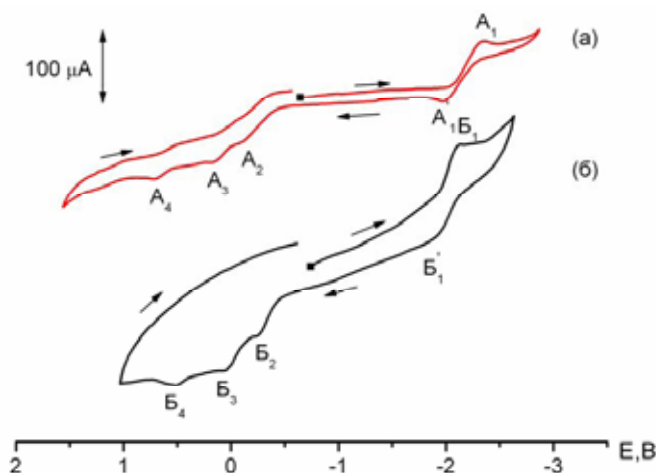


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы кластеров: а –  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (**1**); б –  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**2**) (СУ, MeCN, 0.1 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/0.1 М AgNO<sub>3</sub> в MeCN, C = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of: а –  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (**1**); б –  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**2**) (GC, MeCN, 0.1 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/0.1 М AgNO<sub>3</sub> in MeCN, C = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

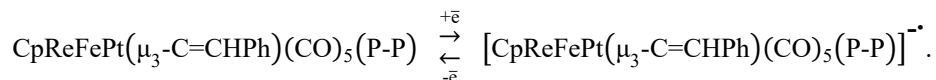
Таблица. Электрохимические характеристики би- и трехъядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов, содержащих Re, Fe, Pt и Pd (MeCN, 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 2 mM, Ag/ 0.1 M AgNO<sub>3</sub> в MeCN)

Table. Electrochemical properties of bi- and trinuclear heterometallic vinylidene complexes containing Re, Fe, Pt and Pd (MeCN, 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 2 mM, Ag/ 0.1 M AgNO<sub>3</sub> in MeCN)

Соединение	E <sub>1/2</sub> , В (n)				
	Pt	СУ		Р.к.э	
	Окисл.	Окисл.	Восст.	Окисл.	Восст.
CpReFePt(μ <sub>3</sub> -C=CHPh)(CO) <sub>5</sub> (dppe) ( <b>1</b> )	-0.33 (1) -0.09 (<1) 0.06 (<1) 0.46 (<1)	-0.25 (1) 0.11 (<1) 0.55 (<1)	-2.19 (1)	-0.19 (1) -0.02 (1)	-2.33 (1) -2.56 (1)
CpReFePt(μ <sub>3</sub> -C=CHPh)(CO) <sub>5</sub> (dppp) ( <b>2</b> )	-0.42 (1) -0.17 (1) 0.0 (<1) 0.47 (<1)	-0.42 (1) 0.0 (1) 0.48 (<1)	-2.02 (1)	-0.35 (1) -0.02 (1)	-2.03 (1) -2.14 (<1) -2.82 (<1) -2.92 (<1)
Cp(CO) <sub>2</sub> RePt(μ-C=CHPh)(dppe) ( <b>3</b> )	-0.23 (1) 0.34 (1)	-0.12 (1) 0.40 (1)	—	-0.02 (1)	-2.82 (1) -2.90 (2)
Cp(CO) <sub>2</sub> RePt(μ-C=CHPh)(dppp) ( <b>4</b> )	-0.23 (1) 0.34 (1)	-0.12 (1) 0.40 (1)	—	-0.02 (1)	-2.82 (1) -2.90 (2)
CpReFePd(μ <sub>3</sub> -C=CHPh)(CO) <sub>5</sub> (dppe) ( <b>5</b> )	-0.28 <sup>a</sup> (1) -0.12 (<1) 0.08 (<1) 0.46 (1)	-0.28 <sup>a</sup> (1) -0.13 (<1) 0.10 (<1) 0.45 (1)	-1.92 <sup>a</sup> (1)	-0.23 (1)	-1.97 (1) -2.06 (1) -2.44 (1) -2.80 (1)
CpReFePd(μ <sub>3</sub> -C=CHPh)(CO) <sub>5</sub> (dppp) ( <b>6</b> )	-0.38 <sup>a</sup> (1) -0.23 (1) 0.07 (<1) 0.37 (1)	-0.36 <sup>a</sup> (1) -0.15 (<1) 0.41 (1)	-1.82 <sup>a</sup> (1)	-0.26 (1)	-1.84 (1) -1.91 (1) -2.85 (1)

Примечание: <sup>a</sup> – квазиобратимая стадия; n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны).

Отношение предельных токов анодного и катодного пиков первой стадии восстановления кластеров **1** и **2** (рис. 2а, б)<sup>2</sup> соответствует квазиобратимому процессу переноса электрона [32]. Следовательно, присоединение электрона к кластерам **1** и **2** приводит к образованию анион-радикалов:



Дальнейшие превращения образующихся анион-радикалов **1**<sup>•-</sup> и **2**<sup>•-</sup> зафиксированы на р.к.э., использование которого позволяет наблюдать волны восстановления соединений при более отрицательных значениях потенциалов, чем на Pt- и СУ-электродах. На рис. 3 приведены полярограммы кластера CpReFePt(μ<sub>3</sub>-C=CHPh)(CO)<sub>5</sub>(dppp) (**2**) и комплекса Cp(CO)<sub>2</sub>RePt(μ-C=CHPh)(dppp) (**4**). Как видно из рис. 3, значения E<sub>1/2</sub> вторых стадий как восстановления, так и окисления трехъядерного кластера **2** на р.к.э., совпадают с редокс-потенциалами биядерного комплекса **4**, что свидетельствует об его образовании в результате одноэлектронного восста-

<sup>2</sup> Для кластера **1** I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub> = 0.35, ΔE = |E<sub>pa</sub> - E<sub>pc</sub>| = 300 мВ (рис. 2а, пики А'<sub>1</sub>, А<sub>1</sub>), для кластера **2** I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub> = 0.96, ΔE = |E<sub>pa</sub> - E<sub>pc</sub>| = 230 мВ (рис. 2б, пики Б'<sub>1</sub>, Б<sub>1</sub>).

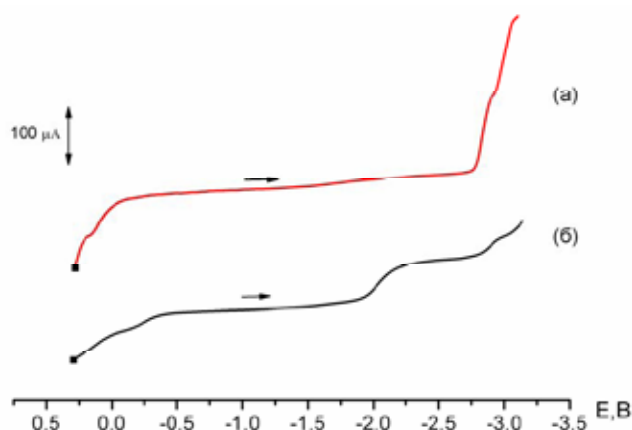
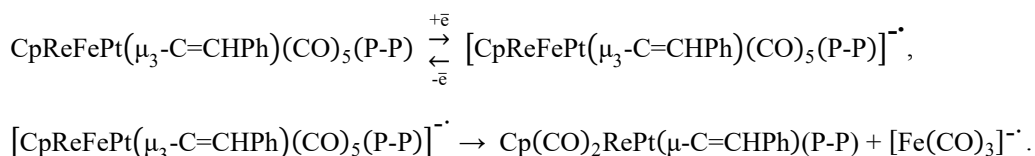


Рис. 3. Полярограммы соединений: а –  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppp})$  (**4**); б –  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**2**) (CY, MeCN, 0.1 M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Ag/0.1 M  $\text{AgNO}_3$  в MeCN,  $C = 2$  mM,  $V = 25$  MB/c)

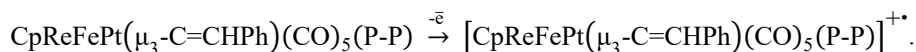
Fig. 3. Polarograms of: а –  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppp})$  (**4**); б –  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**2**) (GC, MeCN, 0.1 M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Ag/0.1 M  $\text{AgNO}_3$  in MeCN,  $C = 2$  mM,  $V = 25$  mV/s)

новления и окисления кластера **2**. Аналогичное поведение на р.к.э. наблюдается для кластера **1** и его предшественника – комплекса **3**.

Таким образом, квазиобратимое одноэлектронное восстановление трехъядерных кластеров **1** и **2** приводит к образованию анион-радикалов  $\mathbf{1}^{\cdot-}$  и  $\mathbf{2}^{\cdot-}$ , распадающихся с образованием биядерных RePt комплексов **3** и **4**:



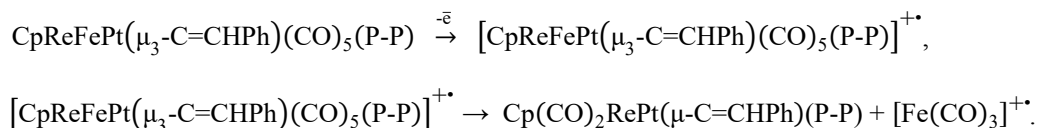
Окисление кластеров **1** и **2** на всех трех электродах протекает в несколько стадий (табл.) и приводит на первой одноэлектронной стадии к образованию катион-радикалов  $\mathbf{1}^{+\cdot}$  и  $\mathbf{2}^{+\cdot}$ :



Образование катион-радикалов  $\mathbf{5}^{+\cdot}$  и  $\mathbf{6}^{+\cdot}$  при одноэлектронном окислении ReFePd кластеров доказано методом ЭПР-спектроскопии [25]. Дальнейшие превращения катион-радикалов  $\mathbf{1}^{+\cdot}$  и  $\mathbf{2}^{+\cdot}$ , как следует из полярограмм ReFePt кластеров (рис. 3), приводят к образованию биядерных комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{P-P})$  (**3**, **4**), аналогично первым стадиям превращений катион-радикалов  $\mathbf{5}^{+\cdot}$  и  $\mathbf{6}^{+\cdot}$  [25].

Проведение электролиза при контролируемом потенциале предельного тока первой волны окисления ReFePt кластеров на Pt-электроде с последующей идентификацией продуктов электролиза методом ИК-спектроскопии подтверждает образование биядерных комплексов **3** и **4** в результате одноэлектронного окисления **1** и **2**. Так, в ИК-спектрах в области валентных колебаний карбонильных групп растворов кластеров, полученных после проведения ЭКП, присутствуют только полосы поглощения  $\nu(\text{CO})$  биядерных комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{P-P})$  (**3**, **4**) соответственно.

Таким образом, одноэлектронное окисление трехъядерных кластеров **1** и **2** приводит к образованию катион-радикалов **1**<sup>•+</sup> и **2**<sup>•+</sup>, распадающихся с образованием биядерных RePt комплексов **3**, **4** и Fe-содержащих фрагментов:



Полученные результаты электрохимического исследования кластеров **1** и **2** согласуются с данными их химического окисления с использованием  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{X}]$  ( $[\text{X}] = [\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{ClO}_4]^-$ ). В результате химического окисления кластеров **1** и **2** образуются биядерные комплексы  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**3**),  $\text{dppp}$  (**4**)] соответственно, что подтверждено методом ИК-спектроскопии.

В отличие от кластеров **1** и **2** в ИК-спектрах продуктов ЭКП одноэлектронного электрохимического, а также химического окисления кластеров  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**5**),  $\text{dppp}$  (**6**)] присутствуют полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп трехъядерных кластеров  $(\text{CO})_8\text{Fe}_2\text{Pd}(\text{P-P})$  и моноядерного комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C=CHPh}$  [25], что свидетельствует об образовании разных продуктов и, следовательно, протекания процессов окисления кластеров **1-2** и **5-6** по разным схемам.

Сравнение значений редокс-потенциалов Pt- и Pd-содержащих трехъядерных кластеров  $\text{Cp}(\text{CO})_5\text{ReFeM}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$  [ $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ;  $\text{P-P} = \text{dppe}$ ,  $\text{dppp}$ ] (табл.) показывает, что величины потенциалов окисления и восстановления трехъядерных кластеров  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**1**),  $\text{dppp}$  (**2**)], аналогично их Pd-содержащим аналогам  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**5**),  $\text{dppp}$  (**6**)], зависят от природы дифосфиновых лигандов  $\text{dppe}$ ,  $\text{dppp}$ , причем значения потенциалов окисления ReFePt и ReFePd кластеров, содержащих лиганд  $\text{dppp}$ , полученные на всех трех электродах, смещены в катодную, а восстановления – в анодную область по сравнению с кластерами, содержащими лиганд  $\text{dppe}$ . Следовательно, замена лиганда  $\text{dppe}$  в кластерах **1** и **5** на  $\text{dppp}$  по-разному влияет на энергию верхней заполненной (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО) молекулярных орбиталей кластеров **2** и **6**, с которых удаляется или присоединяется соответственно электрон и приводит к уменьшению разности энергий между ВЗМО и НВМО в кластерах **2** и **6** по сравнению с **1** и **5**. Замена атома палладия на платину в кластерах **5**, **6** приводит к смещению значений  $E_{1/2}$  и окисления и восстановления кластеров **1**, **2** в катодную область потенциалов в соответствии с электронодонорной способностью металлов (таблица). При этом следует отметить, что электрохимические свойства (как схемы редокс-превращений, так и значения редокс-потенциалов) их биядерных предшественников – Pd- и Pt-содержащих комплексов, не зависят ни от природы металлов, ни от дифосфиновых лигандов [25, 26].

### Заключение

Результаты электрохимических исследований показывают, что одноэлектронное окисление как Pt-, так и Pd-содержащих трехъядерных кластеров  $\text{Cp}(\text{CO})_5\text{ReFeM}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$  [ $\text{M} = \text{Pt}$ ,  $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**1**),  $\text{dppp}$  (**2**);  $\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**5**),  $\text{dppp}$  (**6**)] приводит к образованию относительно устойчивых катион-радикалов  $[\text{Cp}(\text{CO})_5\text{ReFeM}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})]^{+\bullet}$ ,

дальнейшее превращение которых протекает по разным схемам и в значительной степени зависит от природы атома металла  $M = Pt, Pd$ . В случае ReFePt кластеров **1, 2** конечными продуктами являются биядерные комплексы  $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(P-P)$  с соответствующими лигандами  $P-P = dppe$  (**3**),  $dppp$  (**4**) и фрагмент  $[Fe(CO)_3]^+$ , а в случае ReFePd кластеров **5, 6** – треугольные кластеры  $(CO)_8Fe_2Pd(P-P)$  [ $P-P = dppe, dppp$ ] и мооядерный комплекс  $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ .

**Работа выполнена в рамках комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № II.2 «Интеграция и развитие», проект № II.2П.V44-13 «Синтез и исследование свойств гетерометаллических трехъядерных винилиденных кластеров – перспективных предшественников гетерометаллических материалов и новых химических веществ».**

### Список литературы

1. Geiger W.E. Organometallic electrochemistry: origins, development and future. *Organometallics* 2007. Vol. 26(24), P. 5738–5765.
2. Geiger W.E. Reflections on future directions in organometallic electrochemistry. *Organometallics* 2011. Vol. 30(1), P. 28–31.
3. Lemoine P. Electrochemistry of transition metal clusters. *Coord. Chem. Rev.* 1982. Vol. 47, P. 56-88.
4. Lemoine P. Progress in cluster electrochemistry. *Coord. Chem. Rev.* 1988. Vol. 83, P. 169-197.
5. Drake S.R. Electrochemical studies on iron, ruthenium and osmium carbonyl clusters. *Polyhedron* 1990. Vol. 9(4), P. 455-474.
6. Zanello P., Fabrizi de Biani F. Bimetallic effects on the redox activity of transition-metal carbonyl clusters. In *Metal Clusters in Chemistry*. Eds. Braunstein P., Oro L.A., Raithby P.R., Wiley-VCH: New York, 1999. V. 2, P. 1104-1136.
7. Tanaka S., Tsurugi H., Mashima K. Supramolecular assemblies of multi-nuclear transition metal complexes: Synthesis and redox properties. *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 265, P. 38-51.
8. Rossi F., Zanello P. Electron reservoir activity of high-nuclearity transition metal carbonyl clusters. *Portugaliae Electrochimica Acta* 2011. Vol. 29, P. 309-327.
9. Teesdale J.J., Pistner A.J., Yap G.P.A., Ma Y-Z., Lutterman D.A., Rosenthal J. Reduction of CO<sub>2</sub> using a rhenium bipyridine complex containing ancillary BODIPY moieties. *Catalysis Today* 2014. Vol. 225, P. 149-157.
10. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic catalysis based on heterometallic complexes and clusters. *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, P. 28-126.
11. Braunstein P., Rose J. Heterometallic cluster for heterogeneous catalysis. In *catalysis by di- and polynuclear metal cluster complexes*. Eds. Adams R.D., Cotton F.A., Wiley-VCH: New York, 1998. Ch. 13, P. 443.
12. Gianotti E., Shetti V.N., Manzoli M., Blaine J.A.L., Pearl W.C., Jr., Adams R. D., Coluccia S., Raja R. Synergistic behavior of bimetallic Rhenium cluster catalysts: Spectroscopic Investigation into the Nature of the Active Site. *Chem Eur. J.* 2010. Vol. 16, P. 8202-8209.



13. Gates B.C. Supported metal clusters: synthesis, structure, and catalysis. *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95(3), P. 511-522.
14. Xiao J., Puddephatt R.J. Pt-Re clusters and bimetallic catalysts. *Coord. Rev.* 1995. Vol. 143, P. 457-500.
15. Adams R.D. Metals in bimetallic clusters and its possible role in synergism and bifunctional catalysis. *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 600, P. 1-6.
16. Adams R.D., Captan B. Bimetallic cluster complexes: synthesis, structures and applications to catalysis. *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689(24), P. 4521-4529.
17. Wu L., Shi M. Ring-opening reaction of vinylidenecyclopropanediester catalyzed by  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  or  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ . *Eur. J. Org. Chem.* 2011. Vol. 6, P. 1099-1105.
18. Adams R.D., Barnard T.S. Catalytic hydrosilylation of diarylalkynes by layer-segregated platinum-ruthenium cluster complexes  $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{20}(\mu_3\text{-RC}_2\text{R})(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})$ . *Organometallics* 1998. Vol. 17(12), P. 2567-2573.
19. Adams R.D., Barnard T.S. Does a Metal to Metal "Ligand" Effect Influence the Catalytic Activity of Bimetallic Cluster Complexes? Synthesis and Catalytic Activity of  $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{19}(\text{SMe}_2)(\mu_3\text{-PhC}_2\text{Ph})(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})$ . *Organometallics* 1998. Vol. 17(13), P. 2885-2890.
20. Adams R.D., Captan B. Hydrogen activation by unsaturated mixed-metal cluster complexes: new directions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. Vol. 47(2), P. 252-257.
21. Adams R.D., Captan B., Zhu L. Facile Activation of Hydrogen by Unsaturated Platinum-Osmium Cluster. *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693, P. 819.
22. Xiao J., Hao L., Puddephatt R.J. Models for bimetallic catalysts: Anion additions to  $\text{Pt}_3\text{Re}$  cluster cations. *Organometallics* 1995. Vol. 14, P. 2194-2201.
23. Xiao J., Hao L., Puddephatt R.J., Manojlovic-Muir L., Muir K.W., Torabi A.A. Models for bimetallic catalysts: selectivity in ligand addition as a Function of rhenium oxidation state in  $\text{Pt}_3\text{Re}$  clusters. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. P. 2221-2222.
24. Rosenberg E., Laine R. Concepts and models for characterizing homogeneous reactions catalyzed by transition metal cluster complexes. In catalysis by di- and polynuclear metal cluster complexes. Eds. Adams R.D., Cotton F.A., Wiley-VCH: New York, 1998. Ch.1, P. 1.
25. Burmakina G.V., Verpekin V.V., Maksimov N.G., Zimonin D.V., Piryazev D.A., Chudin O.S., Rubaylo A.I. Electrochemically induced transformation of bi- and trinuclear heterometallic vinylidene complexes containing Re, Pd and Fe. *Inorg. Chim. Acta* 2017. Vol. 463, P. 70-79.
26. Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Чудин О.С., Зимонин Д.В., Павленко Н.И., Антонова А.Б., Рубайло А.И. Электрохимическое изучение новых биядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов со связью Re-Pt. *Журн. Сибирского федерального университета. Химия.* 2013. Т. 6(1), С. 51-59. [Burmakina G.V., Verpekin V.V., Chudin O.S., Zimonin D.V., Pavlenko N.I., Antonova A.B., Rubaylo A.I. Electrochemical Study of New Binuclear Heterometallic Vinylidene Complexes with the Re-Pt Bond. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2013. Vol. 6(1), P. 51-59. (In Russ.)].
27. Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Зимонин Д.В., Чудин О.С., Ергаев Р.О., Рубайло А.И. Редокс-свойства биядерных рений-платиновых винилиденовых комплексов с фосфорсодержащими лигандами. *Журн. Сибирского федерального университета. Химия.* 2016. Т. 9. № 1. С. 13-19. [Burmakina G.V., Verpekin V.V., Zimonin D.V., Chudin O.S., Ergaev R.O., Rubaylo A.I. Redox

properties of binuclear rhenium-platinum vinylidene complexes with phosphorus containing ligands. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. Vol. 9(1), P. 13-19. (In Russ.).

28. Верпекин В.В., Кондрасенко А.А., Ергаев Р.О., Чудин О.С., Павленко Н.И., Рубайло А.И. Фенилвинилиденовые кластеры с остовом ReFePt, содержащие хелатные дифосфиновые лиганды при атоме платины. *Журн. Сибирского федерального университета. Химия*. 2017. Т. 10. № 2. С. 239-249. [Verpekin V.V., Kondrasenko A.A., Ergaev R.O., Chudin O.S., Pavlenko N.I., Rubaylo A.I. Phenylvinylidene clusters containing ReFePt metal cores and helate diphosphine ligands at the platinum atom. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2017. Vol. 10(2), P. 239-249. (In Russ.).]

29. O'Donnell J.T., Ayres J.T., Mann C.K. Preparation of high purity acetonitrile. *Anal. Chem.* 1965. Vol. 37(9), P. 1161-1162.

30. Иогансон А.А., Бурмакина Г.В., Трухачева В.А., Рубайло А.И., Максимов Н.Г., Дейхина Н.А. Электрохимическое поведение и УФ-спектры комплексов триангуло-(Ph<sub>3</sub>P)(L)PtFe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. *Изв. АН СССР. Сер.хим.* 1987. № 6, С. 1296-1300. [Ioganson A.A., Antonova A.B., Trukhacheva V.A., Burmakina G.V., Rubaylo A.I., Maksimov N.G., Kovalenko S.V., Deykhina N.A. Chemistry of vinylidene complexes. VI. Electrochemical reduction and UV spectra of vinylidene derivatives of cymantrene and complexes with the Mn-Pt bond. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1987. N. 1, P. 56-62. (In Russ.).]

31. Бурмакина Г.В., Коваленко С.В., Иогансон А.А., Трухачева В.А., Баулина О.В., Антонова А.Б., Гинзбург А.Г. Электрохимическое поведение гетерометаллических кластерных соединений содержащих Mn, Pt, Fe с хелатными дифосфиновыми лигандами. *Металлоорг. химия*. 1992. Т. 5(6), С. 1244-1250. [Burmakina G.V., Kovalenko S.V., Ioganson A.A., Trukhacheva V.A., Baylina O.B., Antonova A.B., Ginzburg A.G. Electrochemical behavior of heterometallic cluster compounds containing Mn, Pt, Fe with chelated diphosphine ligands. *Metallorg. Chem.* 1992. Vol. 5(6), P. 1244-1250. (In Russ.).]

32. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods, fundamentals and applications. Wiley, New York, 2001.